

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003334

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-057415  
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/003334  
06.4.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 日

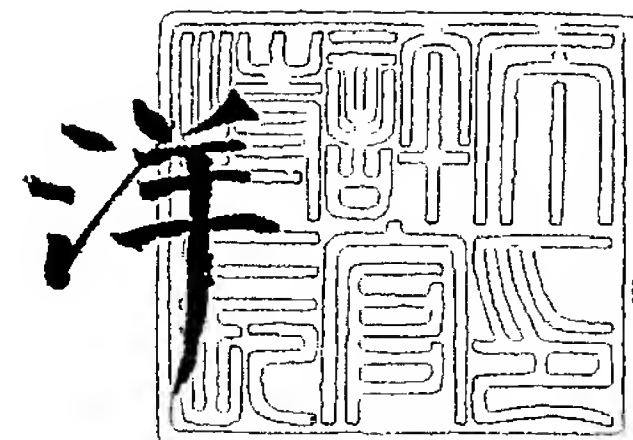
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 7 4 1 5  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 5 7 4 1 5 ]

出 願 人  
Applicant(s): 旭化成せんい株式会社

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 6 4 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1040223  
【提出日】 平成16年 3月 2日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 D01F 6/70  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成せんい株式会社内  
    【氏名】 山本 太郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成せんい株式会社内  
    【氏名】 土井 雅憲  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303046303  
    【氏名又は名称】 旭化成せんい株式会社  
    【代表者】 坂本 正樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 228084  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

平均粒径が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、屈折率が  $1.4 \sim 1.6$  の無機化合物粒子を含有し、繊維軸方向の長さ  $120 \mu\text{m}$  あたりの繊維表面に、最大幅が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の大きさの凸部を少なくとも 1 個有し、編み針に対する動摩擦係数が  $0.2 \sim 0.6$  でポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が  $0.3 \sim 0.6$  であることを特徴とする加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

## 【請求項 2】

無機化合物粒子を  $0.1 \sim 10$  重量% 含有することを特徴とする請求項 1 記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

## 【請求項 3】

無機化合物粒子が  $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する多孔質性のシリカであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

## 【請求項 4】

ナイロン糸に対する静摩擦係数の  $70^\circ\text{C}$  16 時間の経時変化が  $0.1$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、整経、交編織時において糸切れが少なく、斑の少ない布帛を提供できるポリウレタン弾性繊維及びその製造方法に関するものであり、加えて、油剤などの繊維処理剤の付着量が少なくてすむ経済的なポリウレタン弾性繊維に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリウレタン弾性繊維は、弾性機能に優れた伸縮性繊維であり、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、綿などと交編織されファンデーション、ソックス、パンティストッキング、水着、スポーツウエア、レオタード等、多分野の衣料や、オムツ、包帯、サポーター、マスク、自動車内装材、ネット、テープ等、非衣料分野にも多用されている。

ポリウレタン弾性繊維が衣料分野に使用される場合、通常、整経やカバリングされて交編織され、染色工程や熱セット工程を経由して布帛製品が得られる。ポリウレタン弾性繊維を整経やカバリングする際には、箆やガイドとの摩擦が生じ、また交編織する際にもガイドや編み針と摩擦が生じる。このようなポリウレタン弾性繊維が加工される際の摩擦抵抗が常に一定ならば、糸切れも少なく斑も少ない高品位の布帛が製造できるが、実際には摩擦性の変動が原因で糸切れが発生したり、また筋のような斑が多く発生し加工安定性に欠いている。

【0 0 0 3】

ポリウレタン弾性繊維では、これらの加工安定性を改善するために、油剤などの繊維処理剤を付与することが一般的に行われている。油剤を多く付与すればある程度の改善効果は見られるが十分ではなく、油剤の付着量が多いことによって、設備の汚染が激しく、また経済的とは言えない。

使用される油剤についても、組成や付着量について種々の検討がなされており、油剤に金属石けんやシリカ、シリカ誘導体などの滑剤を含有させる方法が開示されている（例えば、特許文献1，2，3参照）。しかし、油剤やポリマーに不溶な剤が繊維表面付着しているため、加工時に糸カスが発生する問題を有する。

【0 0 0 4】

また、ポリウレタン溶液に粉末状の金属石けんを含有させることで、ポリウレタン弾性繊維の粘着性を低下する方法が開示されている（例えば、特許文献4参照）。しかし、金属石けんをポリウレタン溶液中に添加する場合、分散した状態を保持する工程中のフィルターやノズルに詰まり、圧力上昇が大きく、工程安定性に問題を生じる。

さらには、繊維表面を改質することによって加工安定性を向上させる検討もなされており、脂肪族飽和ジカルボン酸を添加することで繊維表面に多数の凹凸を含有させる方法や（特許文献5）、ポリウレタンに特定の等電点を有する硫酸バリウムを添加し、潤滑仕上げ剤を併用することで、表面を粗面化し、潤滑剤を保持と、粘着性を低下させる方法（特許文献6）が開示されている。しかしながら、該公報の方法では、十分な加工安定性を得ることはできなかった。

【特許文献1】 特公昭40-5557号公報

【特許文献2】 特開昭60-239519号公報

【特許文献3】 特公平5-41747号公報

【特許文献4】 特公昭58-44767号公報

【特許文献5】 特公平5-45684号公報

【特許文献6】 特許第3279569号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】



本発明は、加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維を提供することを目的とするものである。すなわち整経、交編織時において、糸切れが少なく斑の少ない高品位な布帛を提供できるポリウレタン弾性繊維を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の無機化合物粒子を含有し、表面に凸部を有すると同時に特定の摩擦特性を保持させたポリウレタン弾性繊維が、目的に適合する加工安定性を有することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、屈折率が $1.4 \sim 1.6$ の無機化合物粒子を含有し、繊維軸方向の長さ $120 \mu\text{m}$ あたりの繊維表面に、最大幅が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の大きさの凸部を少なくとも1個有し、編み針に対する動摩擦係数が $0.2 \sim 0.6$ でポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が $0.3 \sim 0.6$ であることを特徴とする加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維、

(2) 無機化合物粒子を $0.1 \sim 10$ 重量%含有することを特徴とする上記(1)記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維、

(3) 無機化合物粒子が $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する多孔質性のシリカであることを特徴とする上記(1)または(2)記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維、

(4) ナイロン糸に対する静摩擦係数の経時変化が $0.1$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

【発明の効果】

【0007】

本発明のポリウレタン弾性繊維は加工安定性に優れるため、糸切れが少なく斑の少ない高品位な布帛を製造できる。また、繊維処理剤の付着量を少なく出来るため設備の汚染も少なく経済的である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明のポリウレタン弾性繊維は、繊維軸方向の長さ $120 \mu\text{m}$ あたりの繊維表面に、最大幅が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の比較的大きな凸部を少なくとも1個を有する。繊維表面の凸部の大きさが最大幅 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では加工安定性に欠き、 $5 \mu\text{m}$ を越えると凸部が欠点となって繊維としての物性が不良となる。よって、凸部の大きさは、最大幅 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。凸部の数は繊維軸方向の長さ $120 \mu\text{m}$ あたりの繊維表面に少なくとも1個以上は必要であり、これより少ない場合は、加工安定性の改善効果が少ない。ここで言う凸部とは、繊維表面の平均面に対し、突起状に高く盛り上がっている部分を示すが、その形状は最大幅が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の大きさであれば問わない。この凸部は繊維表面からの最大高さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0009】

加えて本発明のポリウレタン弾性繊維は、編み針に対する動摩擦係数が $0.2 \sim 0.6$ でポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が $0.3 \sim 0.6$ である摩擦特性を有することを特徴とする。繊維表面に凸部を有していても、上述の摩擦特性を保持するものでなければ、高品位な布帛を得ることができない。編み針に対する動摩擦係数が $0.2$ 以下であると、摩擦抵抗がまた、 $0.6$ 以上であると加工時のガイドや箆などとの摩擦が大きく、走行安定性が低下して、生地へのポリウレタン弾性繊維の挿入張力が不定期に大きく変化するため、布帛に斑が生じる。本発明のポリウレタン弾性繊維では、編み針に対する動摩擦の変化による大きな張力変動も少ない。編み針に対する動摩擦係数測定において、 $20$ 分走行させた時の張力変化が最大 $1.0 \text{ cN}$ 以下である。

【0010】

また、ポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が $0.3$ 以下であると、ポリウレタン

弾性繊維同士が滑るため、ポリウレタン弾性繊維の製品パッケージに巻かれた糸が崩れやすく、パッケージ製品性の低下やいわゆる綾落ちにより加工時の糸切れが起こりやすくなる。また 0.6 以上であると、ポリウレタン弾性繊維同士の膠着しやすく、解除性が低下するため、加工時の糸切れが起こる。ここで、ポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数とは、測定対象のポリウレタン弾性繊維同士を用いたときの測定値である。

#### 【0 0 1 1】

本発明では平均粒径が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、屈折率が  $1.4 \sim 1.6$  の無機化合物粒子を含有させることで、これらの性能を発現させることが可能となる。平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  に満たない場合は、繊維表面に十分な大きさの凸部を形成させることができないため、目的の加工安定性を得ることができず、 $5 \mu\text{m}$  を超えるとポリウレタン弾性繊維を生産する際の工程中のフィルターに詰まりやすくなったり、無機化合物粒子が欠点となってポリウレタン弾性繊維としての物性が不良となり、加工時等に糸切れが起こりやすくなる。また、屈折率が  $1.4 \sim 1.6$  の範囲外であると、ポリウレタン弾性繊維の色相が白くなるため、繊維軸方向の糸のわずかな織度斑が強調され、生地や製品外観品位の低下につながる。

#### 【0 0 1 2】

本発明のポリウレタン弾性繊維では、先述の平均粒径が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、屈折率が  $1.4 \sim 1.6$  の無機化合物粒子を、ポリウレタン弾性繊維に対して  $0.1 \sim 10$  重量%含有することが好ましく、さらに好ましくは  $0.1 \sim 4$  重量%である。ポリウレタン弾性繊維中の含有量が  $0.1\%$  未満では加工安定性の向上が不十分であり、逆に無機化合物粒子の過剰な添加はポリウレタン生産時の紡糸安定性や繊維の物理的性質に影響を及ぼすため好ましくない。

本発明の無機化合物粒子としては、得られるポリウレタン弾性繊維の繊維軸方向の長さ  $120 \mu\text{m}$  あたりの繊維表面に、最大幅  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の大きさの凸部を少なくとも 1 個有し、編み針に対する動摩擦係数が  $0.2 \sim 0.4$  でポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が  $0.3 \sim 0.8$  を満たすものであればよい。例えば、アルミナ、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、カオリン、マイカ、シリカ等が挙げられる。

#### 【0 0 1 3】

さらに、本発明の無機化合物粒子としては、非結晶性の合成シリカが好ましく、さらに好ましくは  $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する多孔質性の合成シリカである。合成シリカは製造方法によって物理的な性質をコントロールされ、代表的な製造方法としては、ケイ酸ナトリウムと硫酸を混合して、ケイ酸ゾルを生成し、これを重合させることにより一次粒子を形成させ、さらに反応条件によって凝集体の大きさを制御することにより得られる湿式法シリカ、四塩化ケイ素を気相中で燃焼加水分解する乾式法シリカがある。本発明においては、前者の湿式法にて反応条件によって一次粒子から三次元的な凝集体を形成させて、ゲル化して得られる多孔質性のシリカが好適である。多孔質性のシリカは一次粒子の生成条件を変えることにより内部比表面積や細孔径等、物性の異なるものを得ることができるが、本発明においては  $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積ものが好ましい。この多孔質性シリカの表面は水酸基で覆われており親水性を有するが、表面処理によりこの表面水酸基をマスクして疎水性としたものでもよい。

#### 【0 0 1 4】

通常繊維で用いられるチタンなどの堅い無機物を繊維中に添加した場合、繊維の製造時や加工時にガイドや編針の接触面の摩耗が加速される。化合物としてのシリカはチタン同様に堅いものであるが、多孔質性のシリカは構造的に脆いため、多孔質性のシリカを用いることによりポリウレタン弾性繊維の製造時および加工時にガイドや針の摩耗を大幅に軽減できる。

加えて本発明のポリウレタン弾性繊維は、ナイロン糸に対する静摩擦係数の  $70^\circ\text{C}$  16 時間の経時変化が  $0.1$  以下であることが好ましい。 $70^\circ\text{C}$  16 時間の放置条件は、室温での経時変化を想定した加速評価であり、ナイロン糸に対する静摩擦係数の  $70^\circ\text{C}$  16 時間の経時変化が  $0.1$  以下のポリウレタン弾性繊維は、経時による摩擦性の変化が小さいこ



とが特徴であり、加工安定性を長期間維持することができる。ナイロン系に対する静摩擦係数の経時変化が 0.1 より大きいと、生産後に長期間放置された場合、加工性が悪化する。

#### 【0 0 1 5】

同様に編み針に対する動摩擦係数、ポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数、および解じょ性が長期間保持されるポリウレタン弾性糸であることが好ましい。

本発明のポリウレタン弾性繊維の基質ポリマーは、例えば、高分子ポリオール、ジイソシアネート、多官能性活性水素原子を有する鎖延長剤、および単官能性活性水素原子を有する末端停止剤を反応させて得ることができる。

#### 【0 0 1 6】

高分子ポリオールとしては、実質的に線状のホモ又は共重合体からなる各種ジオール、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリアクリルジオール、ポリチオエステルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール又はこれらの混合物又はこれらの共重合物等が挙げられる。好ましくはポリアルキレンエーテルグリコールであり、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、テトラメチレン基と 2, 2-ジメチルプロピレン基から成る共重合ポリエーテルグリコール、テトラメチレン基と 3-メチルテトラメチレン基から成る共重合ポリエーテルグリコール又はこれらの混合物等である。中でも、優れた弾性機能を示す、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラメチレン基と 2, 2-ジメチルプロピレン基から成る共重合ポリエーテルグリコールが好適であり、数平均分子量としては 500 ~ 5,000 が好ましい。より好ましい数平均分子量は、1,000 ~ 3,000 である。

#### 【0 0 1 7】

ジイソシアネートとしては、脂肪族、脂環族、芳香族のジイソシアネートが挙げられる。例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-及び 2, 6-トリレンジイソシアネート、m-及び p-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート、1, 3-及び 1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、3-( $\alpha$ -イソシアナートエチル)フェニルイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はこれらの混合物又はこれらの共重合物等が挙げられる。好ましくは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。

#### 【0 0 1 8】

多官能性活性水素原子を有する鎖延長剤としては、例えば、ヒドラジン、ポリヒドラジンや、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、フェニルジエタノールアミン等の低分子ジオールや、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、トリエチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ピペラジン、o-, m-及び p-フェニレンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N'-(メチレンジ-4, 1-フェニレン)ビス[2-(エチルアミノ)-ウレア]等の 2 官能性アミンが挙げられる。これらは単独で、又は混合して用いることができる。低分子ジオールより 2 官能性アミンが好ましく、エチレンジアミン単独、又は 1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、2-メチル-1, 5-ペンタジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 種が 5 ~ 40 モル%含まれるエチレンジアミン混合物が挙げられる。より好ましくは、エチレンジアミン単独である



。

## 【0 0 1 9】

単官能性活性水素原子を有する末端停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ブタノール等のモノアルコールや、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等のモノアルキルアミンや、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン等のジアルキルアミンが挙げられる。これらは単独で、又は混合して用いることができる。モノアルコールより1官能性アミンであるモノアルキルアミンまたはジアルキルアミンが好ましい。

## 【0 0 2 0】

本発明のポリウレタン弾性繊維のポリマーを製造する方法に関しては、公知のポリウレタン化反応の技術を用いることができる。例えば、ポリアルキレンエーテルグリコールとジイソシアネートをジイソシアネート過剰の条件下で反応させ、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成し、次いで、このウレタンプレポリマーを2官能性アミン等の活性水素含有化合物で鎖伸張反応を行い、ポリウレタン重合体を得ることができる。本発明のポリウレタン弾性繊維の好ましいポリマー基質としては、数平均分子量500～5000のポリアルキレンエーテルグリコールに過剰等量のジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを合成し、次いでプレポリマーに2官能性アミンと1官能性アミンとを反応させて得られるポリウレタンウレア重合体である。

## 【0 0 2 1】

ポリウレタン化反応の操作に関しては、ウレタンプレポリマー合成時やウレタンプレポリマーと活性水素含有化合物との反応時に、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド等のアミド系極性溶媒を用いることができる。好ましくはジメチルアセトアミドである。

## 【0 0 2 2】

本発明中の無機化合物粒子をポリウレタン弾性繊維中に添加する方法としては、通常ポリウレタン溶液中に添加するが、ポリウレタン原料中にあらかじめ添加したり、またはウレタンプレポリマー反応中や鎖伸張反応に添加することも可能である。また無機化合物粒子はポリウレタン溶液中に均一に分散させた状態で添加することが好ましい。原液中で大きな二次凝集による粗大粒子が存在すると、ポリウレタン弾性繊維製造時のフィルター詰まりや紡糸時の糸切れを起こしやすくなる。また得られたポリウレタン弾性繊維中で5  $\mu$ mよりな大きな凸部を形成し、弾性繊維中での欠点となる。好ましい方法としては、ポリウレタン重合体に、無機化合物粒子をアミド系極性溶媒中で微分散したのちに添加し、ポリウレタン紡糸原液を得る方法である。

## 【0 0 2 3】

このポリウレタン紡糸原液に、本発明の無機化合物粒子以外に、ポリウレタン弾性繊維に通常用いられる他の化合物、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、耐ガス着色防止剤、耐塩素剤、着色剤、艶消し剤、滑剤、充填剤等を添加してもよい。本発明以外の他の無機系添加剤を添加する場合、無機化合物粒子添加による紡糸安定性や物理的性質の低下のため、無機添加剤の総量がポリウレタン弾性繊維中で10重量%以下となるようにすることが好ましい。

本発明のポリウレタン弾性繊維は、ポリウレタン重合体をアミド系極性溶媒に溶解して得られたポリウレタン紡糸原液を乾式紡糸して製造することが好ましい。乾式紡糸は熔融紡糸や湿式紡糸に比べてハードセグメント間の水素結合による物理架橋を最も強固に形成させることが出来る。

## 【0 0 2 4】

本発明のポリウレタン紡糸原液は、ポリマー濃度が30～40重量%で紡糸ドープの粘

度が 3 0 ℃において 1 0 0 ~ 8 0 0 P a · s であることが好ましい。これらの範囲外の場合は紡糸原液製造工程や紡糸工程での工業生産が困難となる。例えば、紡糸原液粘度が高いと紡糸工程までの輸送が難しくまた紡糸原液も輸送中ゲル化してしまう。逆に低いと紡糸時の糸切れが多く収率の低下を招く。紡糸原液濃度が低いと溶媒飛散のエネルギーコストが大きく、逆に高いと紡糸原液粘度が高くなり前述の如く輸送上の問題が生じる。

#### 【0 0 2 5】

紡糸して得られたポリウレタン弾性繊維に油剤として、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、鉱物油、タルク、コロイダルアルミナ等の鉱物性微粒子、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩粉末、高級脂肪族カルボン酸、高級脂肪族アルコール、パラフィン、ポリエチレン等の常温で固体のワックス等を単独、または必要に応じて任意に組み合わせて用いても良い。

#### 【0 0 2 6】

ポリウレタン弾性繊維への油剤の含有のさせ方は、乾式紡糸後にポリウレタン弾性繊維に付与してもよく、また油剤を紡糸原液に予め含有させて乾式紡糸してもよく、そのいずれを行っても良い。乾式紡糸後に油剤を付与する場合、紡糸原液が乾式紡糸され繊維形成後であれば特に限定されないが、巻き取り機に巻き取られる直前が好ましい。繊維を巻き取った後で油剤を付与することは、巻き取り玉から繊維を解舒するのが困難である。付与方法は、油剤バス中に回転させた金属円筒の表面上に作った油膜に紡糸直後の糸を接触させる方法、ガイド付きのノズル先端から定量吐出した油剤を糸へ付着させる方法など公知の方法を用いることが出来る。また、油剤の紡糸原液への含有のさせ方は、紡糸原液を製造するどの時点に添加してもよく、紡糸原液に溶解又は分散させておく。

#### 【0 0 2 7】

本発明のポリウレタン弾性繊維は、綿、絹、羊毛等の天然繊維、N 6 や N 6 6 等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート等のポリエステル繊維、カチオン可染ポリエステル繊維、銅アンモニア再レーヨン、ビスコースレーヨン、アセテートレーヨン等と交編織したり、又はこれらの繊維で被覆、交絡、合撚等をした加工糸が交編織して、斑のない高品位な布帛を得ることが出来る。

本発明の繊維を用いた布帛は、水着、ガードル、ブラジャー、インティメイト商品、肌着等の各種ストレッチファンデーション、タイツ、パンティストッキング、ウェストバンド、ボディースーツ、スパッツ、ストレッチスポーツウェア、ストレッチアウター、医療用ウェア、ストレッチ裏地等の用途に用いることが出来る。

#### 【実施例】

#### 【0 0 2 8】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。

以下にポリウレタン弾性繊維の性能評価のための各種評価方法について述べる。

##### (1) 繊維表面の凸部の測定

走査電子顕微鏡（日本電子（株）製 J S M - 5 5 1 0 L V 型）を用いて、1 0 0 0 倍の倍率で繊維軸方向の長さ 1 2 0 μ m の繊維表面をランダムに 3 点撮影し、撮影された画像より凸部の大きさを画像処理ソフトにて簡易測長した上で、繊維表面の 0 . 5 ~ 5 μ m の大きさの凸部の個数を数えて、その平均の個数をとる。

##### (2) 破断強度、破断伸度

引張試験機（オリエンテック（株）社製 U T M （登録商標） - I I I - 1 0 0 型）を用いて、2 0 ℃、6 5 % R H 雰囲気下で、試料長 5 c m の繊維を 1 0 0 0 % / 分の速度で破断するまで引張り、破断時の強度（c N）および伸度（%）を測定する。

#### 【0 0 2 9】

##### (3) 編み針に対する動摩擦係数および走行糸張力変動

編み針を経由して走行している糸の編み針の前後の糸張力の比から動摩擦係数（μ d）

を求める。即ち、パッケージからの送り出し速度を 1 0 0 m / 分、巻取り速度を 2 0 0 m / 分で糸を走行させている時に、図 1 に示すように糸走行経路に編み針を摩擦角  $152^\circ$  ( $0.84\pi$  (rad)) で挿入した際の、入力側の糸張力 ( $T_1$ )、出力側の糸張力 ( $T_2$ ) を測定する。動摩擦計数 ( $\mu d$ ) は、下記式 (1) から算出される。

【0 0 3 0】

【数 1】

$$\mu d = \frac{\ln(T_1 / T_2)}{0.84\pi} \quad (1)$$

【0 0 3 1】

この際、編み針に対する糸の摩擦性の斑により、出力側の糸張力が変化するが、その糸張力の最大値と最小値の差 ( $\Delta T$ ) を求める。 $\Delta T$  が小さいほど走行時の糸張力斑が小さく、加工安定性が良くなる。

【0 0 3 2】

(4) ポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数

ポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数 ( $\mu s s$ ) は、ジョリーバランス計 (興亜商会 (株) 製) を用い、以下の条件で測定した。同一の方法によって得られた 2 本のポリウレタン弾性繊維同士の静摩擦係数を測定する。即ち、図 2 に示すように、ポリウレタン弾性繊維 (S 1) に 1 0 g (W 1) の荷重を付け摩擦体とする。これと直角にポリウレタン弾性繊維 (S 2) をバネ (B) の下部に取り付けた滑車を介し、一端に 1 g の荷重 (W 2) を付け、3 0 c m / 分の速度でポリウレタン弾性繊維 (S 2) を走行させる。この時、バネ (B) に加わる最大荷重  $T$  を測定する。静摩擦係数 ( $\mu s$ ) は、下記式 (2) から算出される。

【0 0 3 3】

【数 2】

$$\mu s = \frac{2 \ln(T / 4)}{\pi} \quad (2)$$

【0 0 3 4】

(5) ナイロン糸に対する静摩擦係数の経時変化

ナイロン糸に対する静摩擦係数 ( $\mu s n$ ) は、摩擦体としてナイロン糸を用いる他は、ポリウレタン弾性繊維同士の測定と同様に行う。即ち、図 2 中の (S 1) に未処理のナイロン糸 (旭化成せんい (株) 製レオナ 1 0 / 7 B) を張り、2 0 g (W 1) の荷重を付け摩擦体とする。これと直角にポリウレタン弾性繊維 (S 2) をバネ (B) の下部に取り付けた滑車を介し、一端に 2 g の荷重 (W 2) を付け、3 0 c m / 分の速度でポリウレタン弾性繊維 (S 2) を走行させる。この時、バネ (B) に加わる最大荷重  $T$  を測定する。静摩擦係数 ( $\mu s$ ) は、同様に上記式 (2) から算出される。

測定は、製造後 1 週間ごのポリウレタン弾性繊維を、7 0 °C の雰囲気下で 1 6 時間放置する際の放置前後で測定を行い、その差 ( $\Delta \mu s n$ ) を求める。

【0 0 3 5】

(6) 金属摩耗性

試験糸を送り出し 4 3 m / 分、巻き取り 1 5 0 m / 分の速度で張力をかけて走行させ、その走行経路上の糸に固定したステンレス製の編み針 ((株) 小池機械製作所製 1 8 G a 2 0 0 - D X 型) のフック部を引っ掛けて 1 2 時間走行させる。

フック部の糸が走行した跡を電子顕微鏡で観察し、削れ状態によって、以下のように判



定した。

○：走行跡に削れが見られないか、極めて軽微である。

△：走行跡が削れているが、編み針の強度に影響するものではない。

×：測定中に編み針が折れるか、編み針の強度が大幅に低下する程度に走行跡が削れている。

#### 【0036】

##### [実施例1]

数平均分子量 2000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 400 g（重量部、以下同じ）と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 80.1 g とを乾燥窒素雰囲気下、80℃において3時間、攪拌下で反応させて、末端がイソシアネートでキャップされたポリウレタンプレポリマーを得た。これを室温まで冷却した後、ジメチルアセトアミドを加え、溶解してポリウレタンプレポリマー溶液とした。

一方、エチレンジアミン 6.55 g およびジエチルアミン 1.02 g を乾燥ジメチルアセトアミドに溶解した溶液を用意し、これを前記プレポリマー溶液に室温下添加して、ポリウレタン固形分濃度 30 重量%、粘度 450 Pa・s（30℃）のポリウレタン溶液を得た。

#### 【0037】

ポリウレタン固形分に対し、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチルー6-tert-ブチルフエノール）を 1 重量%、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルー5'-メチルフエニル）-5-クロロベンゾトリアゾールを 0.5 重量% および平均粒径が 2.7 μm、屈折率が 1.46、比表面積 500 m<sup>2</sup>/g の多孔質性シリカ 1 重量% をジメチルアセトアミドに加え、ホモキサーで分散させ、15 重量% に分散液を作成し、ポリウレタン溶液と混合して、均一な溶液とした後、室温減圧下で脱泡して、これを紡糸原液とした。

この紡糸原液を紡糸速度 800 m/分、熱風温度 310℃で乾式紡糸し、得られたポリウレタン弾性繊維をパッケージに巻き取られる前に、仕上げ剤として、ポリジメチルシロキサン 57 重量%、鉱物油 30%、アミノ変性シリコーン 1.5 重量%、ステアリン酸マグネシウム 1.5 重量% からなる油剤を、ポリウレタン弾性繊維に対して 6 重量% 付与し、紙製の紙管に巻き取ることで、44 デシテックス/4 フィラメントのポリウレタン弾性繊維の巻き取りパッケージを得た。

実施例 1 で得られるポリウレタン弾性繊維の走査電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

#### 【0038】

##### [実施例2]

実施例 1 の多孔質性シリカの添加量を 0.2 重量% とした以外は、実施例 1 と同様に紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

#### 【0039】

##### [実施例3]

実施例 1 の多孔質性シリカの添加量を 4.0 重量% とした以外は、実施例 1 と同様に紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

#### 【0040】

##### [実施例4]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 3.9 μm、屈折率が 1.46、比表面積 500 m<sup>2</sup>/g の多孔質性シリカ 1 重量% を添加して、実施例 1 を繰り返して紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

#### 【0041】

##### [実施例5]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 3.1 μm、屈折率が 1.46、比表面積 300 m<sup>2</sup>/g の多孔質性シリカ 1 重量% を添加して、実施例 1 を繰り返して紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

#### 【0042】

##### [実施例6]



実施例 1 の数平均分子量 2 0 0 0 のポリテトラメチレンエーテルグリコールの代えて、高分子ポリオールとして数平均分子量 2 0 0 0 のテトラメチレン基と 2, 2 - ジメチルプロピレン基から成る共重合ポリエーテルグリコール (2, 2 - ジメチルプロピレン基の共重合率 1 0 モル %) 4 0 0 g (重量部、以下同じ) を用いて、ポリウレタン重合体を得る他は、実施例 1 と同様にポリウレタン紡糸原液を作成し、ポリウレタン弾性繊維を得た。

【 0 0 4 3 】

[実施例 7]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 2 . 3  $\mu$ m、屈折率 1 . 5 5 の合成ケイ酸マグネシウムを 1 重量 % を添加する他は、実施例 1 を繰り返して紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

【 0 0 4 4 】

[実施例 8]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 4 . 5  $\mu$ m、屈折率 1 . 4 9 のマイカを 1 重量 % を添加する他は、実施例 1 を繰り返して紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

【 0 0 4 5 】

[実施例 9]

実施例 1 の多孔質性シリカの添加量を 1 2 . 0 重量 % とした以外は、実施例 1 と同様に紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

[実施例 1 0]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 2 . 8  $\mu$ m、屈折率が 1 . 4 6、比表面積 1 5 0 m<sup>2</sup> / g の内部表面積を持たない湿式シリカ 1 重量 % 添加して、実施例 1 を繰り返して紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

【 0 0 4 6 】

[比較例 1]

実施例 1 において、多孔質性シリカを添加しない以外は、実施例 1 と同様に紡糸原液およびポリウレタン弾性繊維を得た。

【 0 0 4 7 】

[比較例 2]

実施例 1 の多孔質性シリカに代えて、平均粒径が 6 . 2  $\mu$ m、屈折率が 1 . 4 6、比表面積 3 0 0 m<sup>2</sup> / g の多孔質性シリカ 1 重量 % 添加して、実施例 1 を繰り返して紡糸原液を得た。

この紡糸原液を実施例 1 と同様に乾式紡糸しようとしたが、糸切れが多発し、さらにフィルターの圧損が大きくなったため、ポリウレタン弾性繊維を得ることができなかった。

各実施例および比較例における組成を表 1 に、得られたポリウレタン弾性繊維の各種の機能性能の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	無機化合物粒子	ポリマー				
		屈折率	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加量 (%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	高分子ジオール 数平均分子量
実施例 1	多孔質性シリカ	1.46	2.7	1	500	PTMG 2000
実施例 2	多孔質性シリカ	1.46	2.7	0.2	500	PTMG 2000
実施例 3	多孔質性シリカ	1.46	2.7	4	500	PTMG 2000
実施例 4	多孔質性シリカ	1.46	3.9	1	500	PTMG 2000
実施例 5	多孔質性シリカ	1.46	3.1	1	300	PTMG 2000
実施例 6	多孔質性シリカ	1.46	2.7	1	500	NPG10%共重合PTMG 2000
実施例 7	ケイ酸マグネシウム	1.55	2.3	1	—	PTMG 2000
実施例 8	マイカ	1.49	4.5	1	—	PTMG 2000
実施例 9	多孔質性シリカ	1.46	2.7	12	500	PTMG 2000
実施例 10	湿式シリカ	1.46	2.8	1	150	PTMG 2000
比較例 1	なし	—	—	—	—	PTMG 2000
比較例 2	多孔質性シリカ	1.46	6.2	1	300	PTMG 2000

【0 0 4 9】

【表 2】

	表面凹凸 個数	破断強力 c N	破断伸度 %	摩擦性			静摩擦係数				金属 摩耗性	
				動摩擦係数		対ポリウレタン 弾性纖維 μ s s	対ポリウレタン 糸		70℃16hr後 μ s n 7 0	Δ μ s n		
				μ d	走行応力 T 2		(cN) 変動幅 Δ T	加熱前 μ s n				
実施例 1	10	60	620	0.33	3.8	0.5	0.40	0.36	0.40	0.04	○	
実施例 2	3	61	634	0.38	3.8	0.8	0.39	0.38	0.47	0.09	○	
実施例 3	83	58	622	0.29	3.7	0.3	0.38	0.35	0.38	0.03	○	
実施例 4	12	59	612	0.34	3.9	0.6	0.39	0.36	0.40	0.04	○	
実施例 5	8	60	608	0.33	3.7	0.5	0.40	0.35	0.40	0.05	○	
実施例 6	9	55	683	0.42	3.0	0.5	0.40	0.36	0.40	0.04	○	
実施例 7	5	58	602	0.35	3.7	0.8	0.37	0.37	0.43	0.06	○	
実施例 8	3	58	598	0.34	3.7	0.7	0.39	0.37	0.43	0.06	○~△	
実施例 9	109	38	520	0.29	3.6	0.3	0.39	0.35	0.42	0.07	○	
実施例 1 0	7	55	611	0.33	3.7	0.5	0.39	0.38	0.48	0.10	△	
比較例 1	0	63	640	0.36	3.9	1.2	0.42	0.37	0.50	0.13	○	
比較例 2	乾式紡糸不可											

## 【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明のポリウレタン弾性繊維は加工安定性に優れるため、糸切れが少なく斑の少ない高品位な布帛を製造でき、本発明のポリウレタン弾性繊維を用いた高品位な布帛は、水着、ガードル、ブラジャー、インティメイト商品、肌着等の各種ストレッチファンデーション、タイツ、パントイストッキング、ウェストバンド、ボディースーツ、スパッツ、ストレ

ッチスポーツウェア、ストレッチアウター等の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 1 】

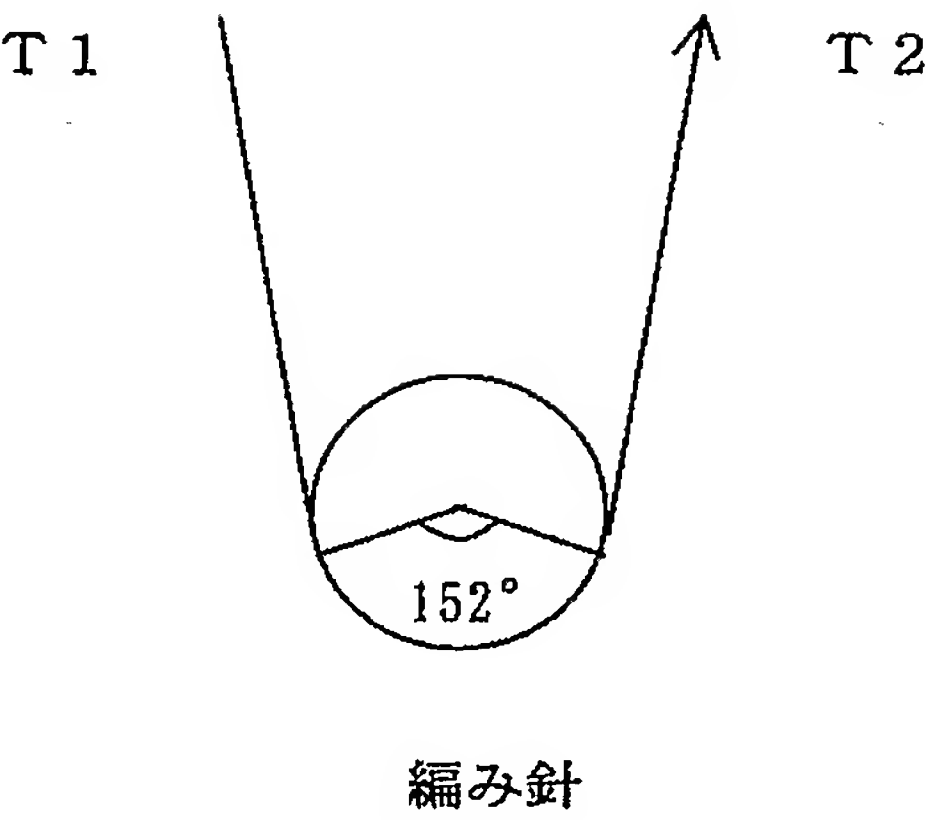
【図 1】 本発明におけるポリウレタン弾性繊維の編み針に対する動摩擦係数および走行応力測定時の試験方法を示した図。

【図 2】 本発明におけるポリウレタン弾性繊維同士およびナイロン糸との静摩擦整数 ( $\mu_{ss}$ ,  $\mu_{sn}$ ) の試験方法を示した図。

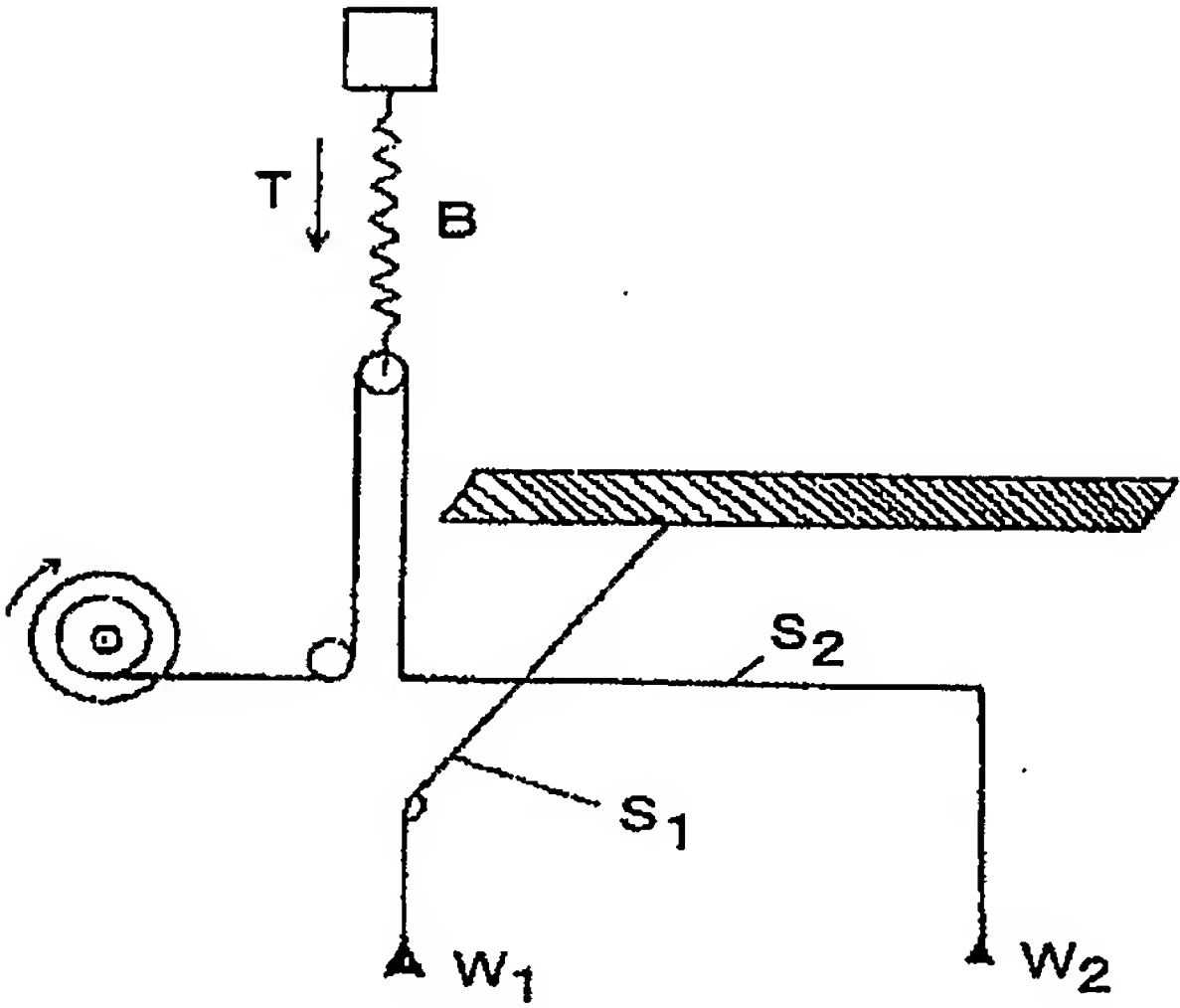
【図 3】 実施例 1 のポリウレタン弾性繊維表面の電子顕微鏡写真。



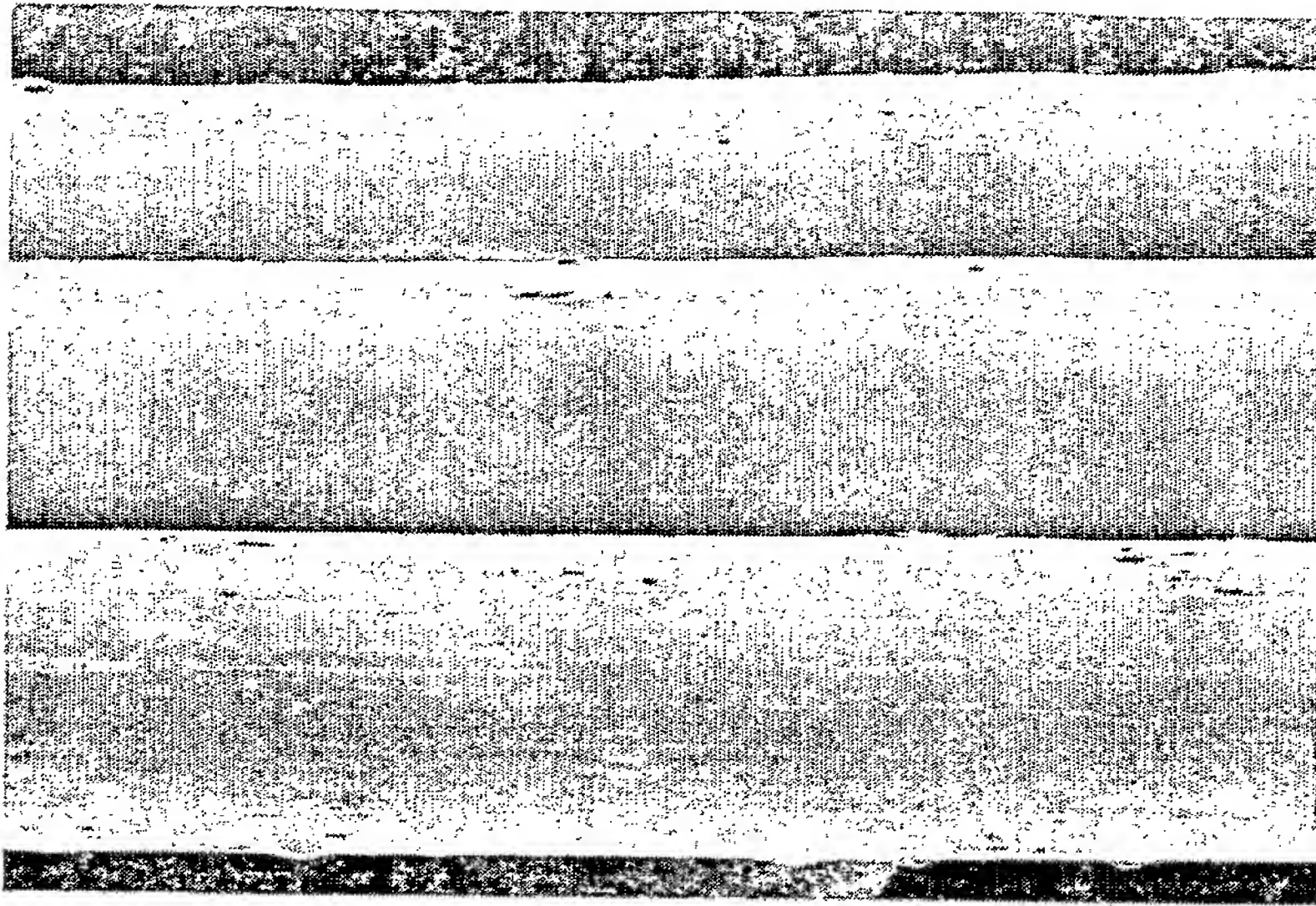
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維を提供すること。すなわち整経、交編織時において、糸切れが少なく斑の少ない高品位な布帛を提供できるポリウレタン弾性繊維を提供すること。

【解決手段】 平均粒径が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、屈折率が  $1.4 \sim 1.6$  の無機化合物粒子を含有し、繊維軸方向の長さ  $120 \mu\text{m}$ あたりの繊維表面に、最大幅  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の大きさの凸部を少なくとも1個有し、編み針に対する動摩擦係数が  $0.2 \sim 0.4$  でポリウレタン弾性繊維に対する静摩擦係数が  $0.3 \sim 0.8$ であることを特徴とする加工安定性に優れたポリウレタン弾性繊維。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 7 4 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 0 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜一丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成せんい株式会社